

506,537

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



03 SEP 2004



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 12 日 (12.09.2003)

PCT

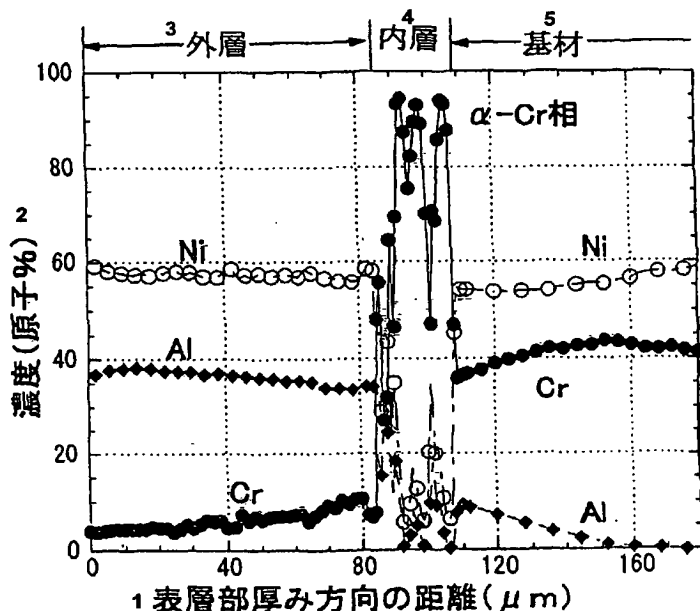
(10) 国際公開番号
WO 03/074763 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 28/02 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02604 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 成田 敏夫
(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 5 日 (05.03.2003) (NARITA, Toshio) [JP/JP]; 〒001-0901 北海道 札幌市
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈
(26) 国際公開の言語: 日本語 川県 横浜市 磯子区中原 4-2 6-3 2-2 1 1 西 特
(30) 優先権データ: 特願2002-59547 2002 年 3 月 5 日 (05.03.2002) JP 許事務所 Kanagawa (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町 4-1-8 Saitama (JP). 吉田 大助 (YOSHIDA, Daisuke) [JP/JP]; 〒001-0037 北海道 札幌市 北区北37条西8-2-27 Hokkaido (JP).
(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: HEAT-RESISTANT Ni-ALLOY MATERIAL EXCELLENT IN RESISTANCE TO OXIDATION AT HIGH TEMPERATURE

(54) 発明の名称: 耐高温酸化性に優れた Ni 合金耐熱材料



- 1...DISTANCE IN DIRECTION OF THICKNESS OF SURFACE LAYER (μm)
2...CONCENTRATION (ATOMIC %)
3...OUTER LAYER
4...INNER LAYER
5...SUBSTRATE

(57) Abstract: A heat-resistant Ni-alloy material excellent in the resistance to the oxidation at a high temperature, characterized in that it is a Ni-alloy substrate having been subjected to Al diffusion treatment, it has the substrate and, formed on the surface thereof, a surface layer having a bi-layer structure of an inner layer comprising an α Cr phase and an outer layer comprising a β phase (Ni-Al-Cr) and a γ' phase ($\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Cr})$), and the outer layer has an Al concentration of 20 atomic % or more. The α Cr phase functions as a barrier layer for diffusion. The outer layer having a high Al concentration secures a high Al concentration which is required to repair defects of an Al_2O_3 film generated by damages caused due to conditions whereunder the material is used, and allows the duration of excellent high temperature characteristics inherent in a Ni alloy for a long period of time. The heat-resistant Ni-alloy material is suppressed in the corrosion at a high temperature and abnormal oxidation and is excellent in the duration of excellent high temperature characteristics inherent in a Ni alloy, and thus can be suitably used for high temperature applications such as for a gas turbine, a jet engine and a member for an exhaust gas.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/074763 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 高温腐食や異常酸化が抑制され、Ni合金の有する本来の優れた高温特性が長期間にわたって維持され、ガスタービン、ジェットエンジン、排ガス部材等の高温用途に適した材料の提供。 Al拡散処理したNi合金基材であって、 α Cr相からなる内層並びに β 相(Ni-Al-Cr)および γ' 相(Ni₃Al(Cr))からなる外層の複層構造をもつ表面層が基材表面に形成されており、外層のAl濃度が20原子%以上であることを特徴とする耐高温酸化性に優れたNi合金耐熱材料。 α Cr相は拡散障壁層として機能する。Al濃度の高い外層を形成することにより、使用条件下でダメージを受けたAl₂O₃皮膜の欠陥部を自己修復するのに必要な高Al濃度を外層で確保し、長期間に亘ってNi合金の有する本来の優れた高温特性を持続させることができる。

明 細 書

1 耐高温酸化性に優れたNi合金耐熱材料

技術分野

本発明は、過酷な高温雰囲気においても優れた耐酸化性を奏し、ガスタービン、ターボチャージャー、ジェットエンジン、排ガス系部材等として好適なNi合金耐熱材料に関する。

背景技術

ターボチャージャー、ジェットエンジン、ガスタービン等の高温雰囲気に曝される構造材料には、TiAl金属間化合物、チタン合金などの耐熱性Ti合金、Ni基、Nb基、Ir基、Re基などの超合金、炭素材料、各種金属間化合物が使用されている。なかでも、Ni基合金や、主としてCrを含むNi-Cr二元系合金やその他の元素を含むNi-Cr多元系合金のようなNi-Cr基合金は、高温における強度と耐クリープ性を活用し、ガスタービン、ジェットエンジン、化学プラント等に使用されている。

耐熱材料が曝される高温雰囲気は、酸素、水蒸気などの酸化性、腐食性成分を含むことがある。腐食性の高温雰囲気に耐熱材料が曝されると、雰囲気中の腐食性成分との反応によって酸化や高温腐食が進行しやすい。雰囲気中から耐熱材料に浸透したO、N、S、Cl、H、C等によって耐熱材料表面に内部腐食が発生し、材料強度が低下する場合もある。

- 1 高温酸化や高温腐食は、環境遮断能に優れた保護皮膜によって耐熱材料の表面を被覆することにより防止できる（例えば、特許文献1～8）。代表的な保護皮膜に Al_2O_3 があり、酸化性雰囲気中で耐熱材料の母材から表層にAlを拡散する方法、CVD、溶射、反応性スパッタリング等によって Al_2O_3 層を耐熱材料
- 5 表面に形成する方法が採用されている。 Al_2O_3 皮膜は、雰囲気中の酸化性成分と耐熱材料の金属成分との反応を抑制し、耐熱材料の有する本来の優れた高温特性を持続させる。

特許文献1 特開平3-44484

特許文献2 特開平5-195188

10 特許文献3 特開平10-183373

特許文献4 特開2000-192258

特許文献5 特開2001-81577

特許文献6 特開2001-192887

特許文献7 特開2001-295076

15 特許文献8 特開2001-355081

発明の開示

- 耐熱材料の母材からAlを表層に拡散させて Al_2O_3 皮膜を形成する場合、耐熱材料表面のAlが皮膜形成に消費されるため、 Al_2O_3 皮膜の直下の耐熱材料
- 20 表層にAl濃度が低下した層（Al欠乏層）が生成する。

Al欠乏層は、 Al_2O_3 被覆の形成に必要なAlソースとして働かない。そのため、耐熱材料表面の Al_2O_3 皮膜に亀裂、剥離等の欠陥が生じると、十分な量

1 の Al が母材から供給されず、欠陥部を起点にする腐食、酸化が急速に進展して表面全体に広がる。

Al₂O₃皮膜の環境遮断能を長期に亘って維持するために、Al 欠乏層の生成に起因する耐熱材料の表層の Al 濃度低下を考慮し、耐熱材料の Al 含有量を
5 予め高く設定することが考えられる。

しかし、Al 含有量の増加に伴い耐熱材料が脆化し、鍛造、成形加工等が困難になる。耐熱材料の種類によっては、Al 含有量を増加させると高温強度が低下するものもある。

Ni 基合金では、ZrO₂トップコート、MCrAlY のアンダーコートから
10 なる複層の遮熱性皮膜を設けることにより、耐熱材料を高温腐食から保護することも検討されている。しかし、ZrO₂皮膜は酸素を容易に透過させる性質を呈し、アンダーコートの表面が酸化されやすい。トップコート／アンダーコートの界面に生成する酸化物は Al₂O₃を主成分にするが、界面酸化物が厚く成長すると ZrO₂トップコートが剥離して遮熱性皮膜の機能が損なわれる。また、アン
15 ダーコートの Al が基材に拡散すると、遮熱性皮膜の環境遮断能が劣化する。基材への Al 拡散は、高温強度に有効な $\gamma + \gamma'$ 相を破壊し、強度を著しく低下させる TCP 相 (topological closed packed phase) を生成させやすくする上でも有害である。

本発明者らは、拡散障壁層として α Cr 相の内層を介在させ、かつ Al 濃度の
20 高い外層を形成することにより、使用条件下でダメージを受けた Al₂O₃皮膜の欠陥部を自己修復するのに必要な高 Al 濃度を外層で確保し、長期間に亘って Ni 合金の有する本来の優れた高温特性を持続させることができることを見出した。

すなわち、本発明は、Al拡散処理したNi合金基材であって、 α Cr相からなる内層及び β 相(Ni-Al-Cr)および γ' 相(Ni₃Al(Cr))からなる外層の複層構造をもつ表面層が基材表面に形成されており、外層のAl濃度が20原子%以上であることを特徴とする耐高温酸化性に優れたNi合金耐熱材料である。

また、本発明は、Ni合金基材はCr含有層を形成したものからなることを特徴とする上記のNi合金耐熱材料である。

また、本発明は、Cr含有層はCr含有量20原子%以上のNi-Cr基合金からなることを特徴とする上記のNi合金耐熱材料である。

また、本発明は、Cr含有層上にNi層またはNi-Al層が形成されていることを特徴とする上記のNi合金耐熱材料である。

また、本発明は、Ni合金基材は、Ni基耐熱合金、Ni基超合金からなることを特徴とする上記のNi合金耐熱材料である。

また、本発明は、Ni合金基材は、Cr含有量20原子%以上のNi-Cr基合金からなることを特徴とする上記のNi合金耐熱材料である。

本発明のNi合金耐熱材料は、Ni合金からなる基材表面に複層構造の表面層が形成されている。表面層は、製膜時には外層がNiAl₃(+Ni₂Al₃)で、内層はCr、Niと合金成分を含む高Al合金相から構成される(第3図参照)。高温で加熱すると、外層は、 β 相(Ni-Al-Cr)、さらに γ' 相(Ni₃Al(Cr))に変化し、このとき、内層として α Cr相が形成・維持されている。一方、外層が、さらに γ 相(Ni(Cr, Al))まで変化すると、 α Cr相が消滅する。このことは、第1図のNi-Cr-Al系の状態図とも一致する。

1 複層構造の表面層の内層は、拡散障壁層として機能する α Cr相からなる。 α Cr相は、主としてCrを含むNi-Cr 2元系合金やその他の元素を含むNi-Cr多元系合金のようなCrを含有するNi-Cr基合金基材またはCr含有層を形成したNi合金基材、または、Cr含有層上にさらにNi層またはNi-Cr層を形成した基材をAl拡散処理することによってAl濃度の高い外層を形成すると同時に形成される。

5 Al拡散処理は、次の二段階で行うことが望ましい。まず、高活量のAl拡散処理を750～800℃の比較的低温で行う。この処理で、外層にNiAl₃(+Ni₂Al₃)が、外層と基材の間には、Cr、Ni、Alからなる中間層
10 が形成される。なお、中間層には、基材に含まれている元素が含まれる場合もある。続いて、850℃以上の高温で熱処理を行うことが望ましい。この処理によって、内層に α Cr相が、外層には、 β 相(Ni-Al-Cr)が形成される。なお、 α Cr相からなる内層と β 相からなる外層の形成は、高温で自然に進行する過程であることから、高温で使用される場合には、加熱処理を省くこともできる。
15

本発明のNi合金耐熱材料の複層構造では、その後の熱処理または高温で稼動中に、NiAl₃(+Ni₂Al₃)が β 相に変化し、中間層は不安定であることから α Cr相からなる内層に変化する。この α Cr相からなる層が拡散バリアーとして機能する。 α Cr相はAl固溶度が低く拡散係数が小さい。

20 高温で液相Alと共存する化合物は、Ni-Al系ではNiAl₃であり、Cr-Al系ではCr₅Al₈であることがNi-Cr-Al三元状態図(第1図)から理解できる。NiAl₃は、拡散の関係でNi₂Al₃が主体となることも

1 ある。

したがって、Ni（めっき）層にAlを拡散させると、Ni層の表面から γ Ni (Al) $\rightarrow \gamma$ Ni₃Al $\rightarrow \beta$ NiAl \rightarrow Ni₂Al₃ \rightarrow NiAl₃の順に変化する。

5 Al拡散処理されたNi合金を750℃以上の高温に加熱する。加熱雰囲気は、不活性ガス、大気中などいずれでもよい。750℃以上の温度に加熱すると、Alは基材側に拡散し、Niは外層側に拡散する。Crも外層側に一部、拡散する。一般に、Crの拡散はAlとNiの拡散に比較して遅いので、Niの外層側への拡散とAlの内層側への拡散が生じる。すなわち、外層は、NiAl₃ (+Ni
10 ₂Al₃) 相からCrを固溶した β 相 (Ni-Al-Cr) へ変化する。一方、基材の表面から内部にAlは拡散浸透し、基材表面のAl濃度は、 γ -Ni (Cr) 相のAlの飽和濃度に達している。

β 相 (Ni-Al-Cr) のCr濃度が飽和濃度（約10原子%）以上になると、Crは α -Cr相として析出することになる。すなわち、Ni-Cr-Al
15 系の状態図で、 β 相 (Ni-Al-Cr) は、 α -Cr相とタイライン(tie line)を結び、さらに、 α Crは γ 相 (Ni (Cr, Al)) とタイラインを結んでいる。すなわち、 β 相と γ 相の間には、必然的に、 α Cr相が存在しなければならない。

内層、外層が形成されたNi合金耐熱材料では、各元素が表層部の厚み方向に
20 沿って第2図に示すような濃度分布をもつ。基材側には内層生成以前のAl拡散が検出されるが、内層のAl濃度は極めて低くなっている。高温の酸化性雰囲気にNi合金耐熱材料を長時間保持した場合、基材から外層へNiが拡散するので、

1 基材表面にCrが濃化し、 α Cr相からなる内層の厚さが増大する。

よって、内層が低Al濃度に、外層が25原子%以上のAl濃度に維持される。

第2図の濃度分布は、内層の α Cr相が拡散障壁層となって外層への基材成分の拡散や外層から基材へのAl拡散が抑制されている結果である。さらに、時間が

5 経過すると、外層が β 相から γ' 相に変化し、さらには γ 相へと変化する。この γ' 相から γ 相への変化の過程で、 α Cr相は消滅するものと推定される。

外層は、拡散障壁として働く内層により、基材成分で希釈されることなく高Al濃度に維持される。そのため、保護作用のある Al_2O_3 皮膜に対するAl供給源として機能し、使用条件下で Al_2O_3 皮膜がダメージを受けた場合にあって

10 Al_2O_3 が生成され、皮膜欠陥部が自己補修される。因みに、保護作用のある Al_2O_3 皮膜を自己修復するために必要な基材表層の臨界Al濃度は、Ni-Al合金では約20原子%、Ni-Cr-Al合金では約10原子%となり、基材の合金の種類によって変わるが、拡散障壁層として機能する内層により外層のAl濃度は十分に臨界Al濃度以上に維持される。

15 このようにして、表面層が形成されたNi合金耐熱材料は、高温腐食や異常酸化が抑制され、Ni基耐熱合金、Ni基超合金の有する本来の優れた高温特性を持続する。また、高出力化を狙って動作温度が上昇する傾向にあるガスタービン、ジェットエンジン等の高温用部材としての要求特性が十分に満足される。

20 図面の簡単な説明

第1図は、Ni-Cr-Al三元状態図である。第2図は、実施例1において、Al拡散処理した直後におけるNi合金耐熱材料の表層部における各元素の厚み

1 方向の濃度分布を示したグラフである。第3図は、実施例1において、大気中で
1100℃、16時間加熱後のNi合金耐熱材料の表層部における各元素の厚み
方向の濃度分布を示したグラフである。第4図は、実施例1において、 α Cr相
の内層が形成された表層部断面の図面代用顕微鏡組織写真である。第5図は、実
5 施例1において、大気中で1100℃、169時間加熱後のNi合金耐熱材料の
表層部における各元素の厚み方向の濃度分布を示したグラフである。第6図は、
実施例1において、大気中で1100℃、169時間加熱後のNi合金耐熱材料
の表層部断面に α Cr相の内層が観察される図面代用顕微鏡組織写真である。

10 発明を実施するための最良の形態

基材に使用されるNi合金耐熱材料としては、Ni基耐熱合金、Ni基超合金、
電熱線素材等に用いられるNi-20原子%Cr合金、その他のNi-Cr基合
金等がある。拡散障壁層として有効な内層を形成する上では、少なくとも基材表
層部のCr含有量を20原子%以上に高めておくことが好ましい。ただし、 α C
15 r相の寿命は温度と時間に依存し、高Cr合金ほど高温、長時間に亘って、 α C
r相を形成・維持できるので、1000℃以上の高温の使用部材では、35原子
%以上に高めることが好ましい。

基材としては、Cr含有量20原子%以上のNi-Cr基合金を使用するか、
または、予め、Cr含有層をNi合金の表面に形成することにより、基材表層部
20 のCr濃度を20原子%以上、好ましくは35原子%以上に維持できる。Cr含
有層の形成には、パックセメンテーション(pack cementation)、電気めっき、溶
射、PVD、CVD、スパッタリング等が採用される。

1 なお、Cr以外の合金元素を含有する多元系Ni-Cr基合金、例えば、Ni
-4Cr-1W合金の結果では、皮膜の構造はNi-40Cr合金と同じである
が、Wが α Cr相に固溶（1100℃の加熱では3原子%）する。その結果、 α
Cr相に固溶するAl濃度はNi-40Crに対する0.3原子%AlからNi
5 -4Cr-1W合金では0.1原子%Alに低下し、Alの拡散能をより低下さ
せることになると推定される。

 パックセメンテーションでは、基材にCrが浸透したCr含有層が形成される。
電気めっき、溶射、PVD、CVD、スパッタリング等でCr含有層を形成する
場合、引き続き熱処理でCr含有層から基材にCrを拡散させておくことが好ま
10 しい。

 表層部のCr濃度を高くした場合、電気めっき、溶射、PVD、CVD、スパ
ッタリング等でその上にNi層を形成することが好ましい。Ni層に代えてNi
-Cr層を形成すれば、基材表面にCr含有層を設ける工程を省略できる。また、
Ni-Al層を形成すれば、後続するAl拡散処理におけるAl層の形成も省略
15 可能である。Ni層、Ni-Cr層、Ni-Al層等は、必要とする厚みの外層
を形成するためNi付着量100～200 g/m²の割合で設けることが好まし
い。

 次いで、Al粉末、NH₄Cl粉末、Al₂O₃粉末を重量比で15：2：83
の混合粉末に基材を埋没させる方法、あるいはAlまたはNi-Alめっき皮膜
20 を形成して熱処理する方法により、Al活量が高い条件下でAl拡散処理する。
Al拡散処理には、Alパックセメンテーション、熔融塩浴又は非水めっき浴を
用いた電気めっきや、PVD、CVD、スパッタリング等で形成したAl層を熱

1 処理する方法等が採用される。

A l パックセメンテーションでは、A l、 NH_4Cl 、 Al_2O_3 の混合粉末にN i 合金基材を埋没させ、真空、不活性ガス、水素等の非酸化性雰囲気中で800
5 ~1000℃に1~10時間加熱すると、N i 層またはN i -C r 層にA l が浸透する。熔融塩浴や非水めっき浴を用いた電気めっきやPVD、CVD、スパッタリング等で形成したA l 層を同様な条件下で熱処理すると、A l 層からN i 層またはN i -C r 層にA l が拡散する。

A l 拡散処理されたN i 合金を850℃以上の高温酸化性雰囲気中に保持すると、A l が基材側へ拡散するとともに、基材からN i が外層に拡散して、外層のN i
10 Al_3 (+ Ni_2Al_3) 相は β 相 (N i -A l -C r) に変化する。同時に、 α C r 相が内層として形成する。内層が形成した後では、外層から基材へのA l の拡散が抑えられ、外層のA l 濃度は20原子%以上に保たれる。 α C r 相の内層は外層との間で均質層を形成することなく拡散障壁としての機能を維持する。

内層の厚さについては、特に制限はないが、拡散障壁の能力はその厚さの2乗
15 に比例するので、厚いほど有利である。また、 α C r 相からなる内層を連続層とするには3 μm 以上の厚みが必要である。外層は、保護作用のあるようにA l 濃度25原子%以上とし、厚みは、厚いほどよいが、20 μm 以上にすることが好ましい。A l 濃度及び厚みは、A l 拡散処理によって調整される。

(実施例)

20 実施例1

40原子%のC r を含むN i -C r 合金を基材に使用した。N i SO_4 を1.25mol/l、N i Cl_2 を0.19mol/l、HBO₃を0.65mol

1 / 1 の Ni めっき水溶液に Ni - Cr 合金を浸漬し、電流密度 5.5 mA/cm^2 で 3.5 時間電気めっきすることにより、膜厚 $18 \sim 20 \mu\text{m}$ の Ni 層を Ni - Cr 合金の表面に形成した。次いで、 $\text{Al} : \text{NH}_4\text{Cl} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 15 : 2 : 83$ (質量比) の混合粉末に Ni - Cr 合金基板を埋没させ、不活性ガス (アルゴン) 雰囲気中で 800°C に 2 時間加熱する Al 拡散処理を施した。

Al 拡散処理された基材表層部に含まれる元素の厚み方向の濃度分布を測定した。第 2 図の測定結果に見られるように、Cr は基材表面から表層部表面に向けて順次低濃度化し、Ni は Al 拡散層の途中まで基材側から順次高濃度化した後で表層部表面に向けて一定濃度になっていた。Al は、Al 拡散層の表面側よりも内部側で濃度が高くなっていた。

Al 拡散処理された Ni - Cr 合金を大気中で 1100°C に 16 時間加熱することにより、基材側から各元素の濃度分布が第 3 図のように変わっていた。第 3 図を第 2 図と対比することから明らかなように、高温加熱処理後に Al の厚み方向の濃度分布に不連続部分が生じており、Cr 濃度の高い領域では Al がほとんど含まれていなかった。

不連続な Al の厚み方向の濃度分布は、Al 拡散処理された Ni - Cr 合金の表層部断面を顕微鏡観察することによって理解される。すなわち、300 倍の視野で観察した組織写真 (第 4 図) では、基材 2 と外層 1 との間に内層 3 が形成されており、基材 2 / 内層 3 / 外層 1 の境界も明瞭であった。内層 3 は、平均厚みが $20 \mu\text{m}$ で、EPMA による分析結果から $\alpha\text{-Cr}$ 相からなることが判った。外層 1 は、平均厚みが $80 \mu\text{m}$ 、Al 濃度が約 37 原子%で、 β 相 (Ni - Al - Cr) からなっていた。

1 α Cr 相の内層 3 が形成された Ni - Cr 合金は、更に高温長時間加熱しても
各元素の厚み方向の濃度分布に実質的な変化が生じない。例えば、同じ条件下で
1 6 9 時間加熱した後の厚み方向の濃度分布をみると、Al の厚み方向の濃度分
布（第 5 図）に依然として不連続部があり、不連続部に α Cr 相の内層 3 が観察
5 された（第 6 図）。外層 1 の Al 濃度は約 30 原子%であり、保護作用のある Al_2O_3 皮膜形成用の Al ソースとして十分な濃度が確保されていた。

産業上の利用可能性

以上に説明したように、本発明の Ni 合金耐熱材料は、 α Cr 相の内層並びに
1 0 β 相 (Ni - Al - Cr) および γ' 相 ($\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Cr})$) の外層の複層構
造をもつ表面層を Ni 合金の表面に形成している。基材から外層への基材成分の
拡散や外層から基材への Al 拡散を防止する拡散障壁層として内層が機能するた
め、基材成分の拡散で外層が希釈されることなく、保護作用のある Al_2O_3 皮膜
の形成に必要な Al 濃度が外層に確保される。そのため、使用条件下で Al_2O_3
1 5 皮膜がダメージを受けた場合にあっては、外層から補給される Al によって皮膜
欠陥部が自己修復される。

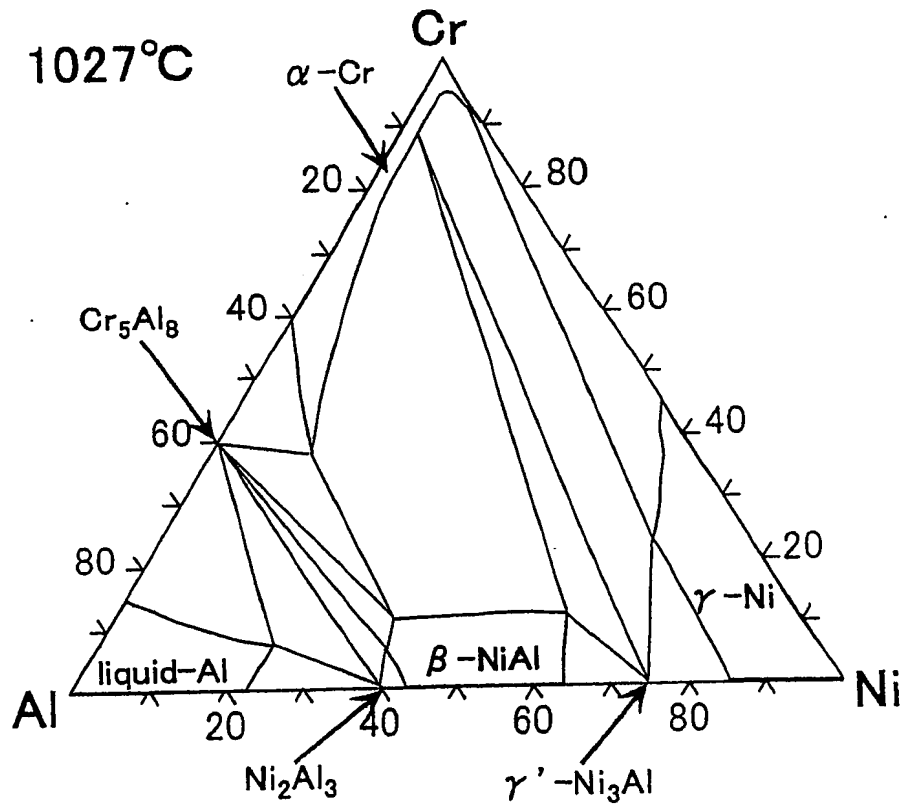
したがって、高温腐食や異常酸化が抑制され、Ni 合金の有する本来の優れた
高温特性が長期間に亘って維持され、ガスタービン、ジェットエンジン、排ガス
部材等の高温用途に適した材料が提供される。

請求の範囲

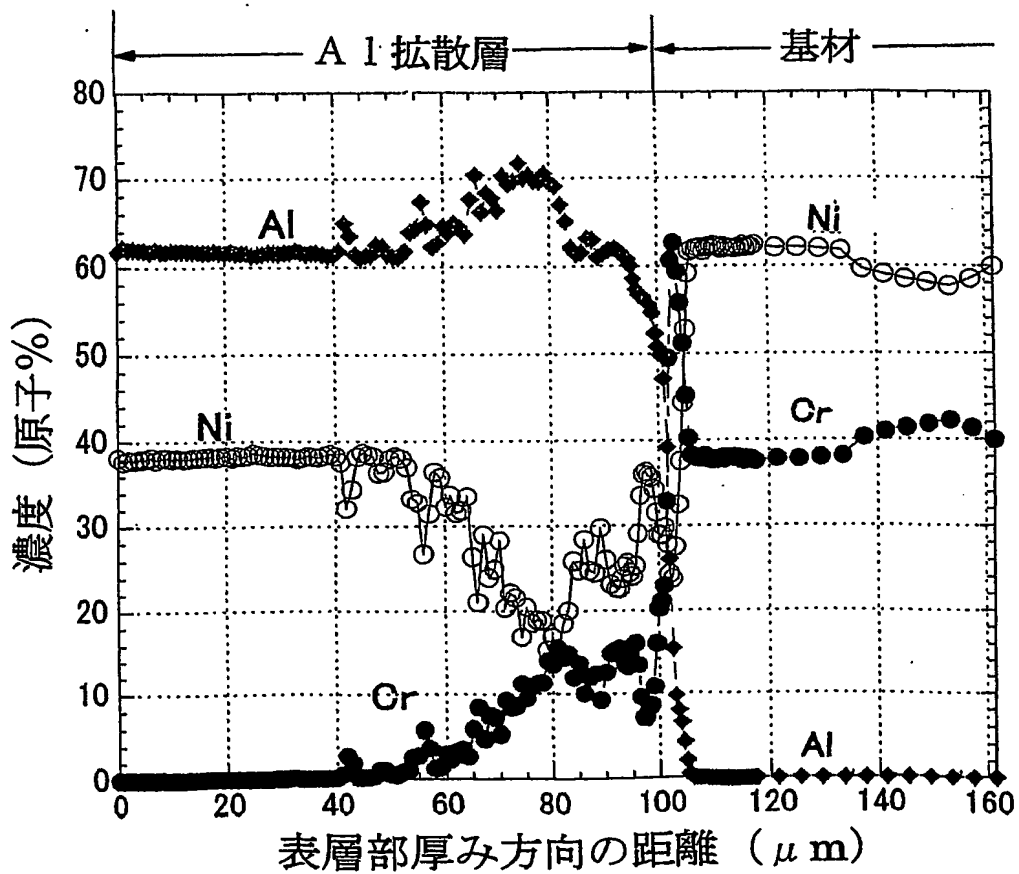
1. Al 拡散処理したNi合金基材であって、 α Cr相からなる内層並びに β 相 (Ni-Al-Cr) および γ' 相 (Ni₃Al (Cr)) からなる外層の複層構造をもつ表面層が基材表面に形成されており、外層のAl濃度が20原子%以上であることを特徴とする耐高温酸化性に優れたNi合金耐熱材料。
2. Ni合金基材はCr含有層を形成したものからなることを特徴とする請求の範囲第1項記載のNi合金耐熱材料。
3. Cr含有層はCr含有量20原子%以上のNi-Cr基合金からなることを特徴とする請求の範囲第2項記載のNi合金耐熱材料。
4. Cr含有層上にNi層またはNi-Al層が形成されていることを特徴とする請求の範囲第2項または第3項記載のNi合金耐熱材料。
5. Ni合金基材は、Ni基耐熱合金、Ni基超合金からなることを特徴とする請求の範囲第1項記載のNi合金耐熱材料。
6. Ni合金基材は、Cr含有量20原子%以上のNi-Cr基合金からなることを特徴とする請求の範囲第1項記載のNi合金耐熱材料。

1/3

第1図

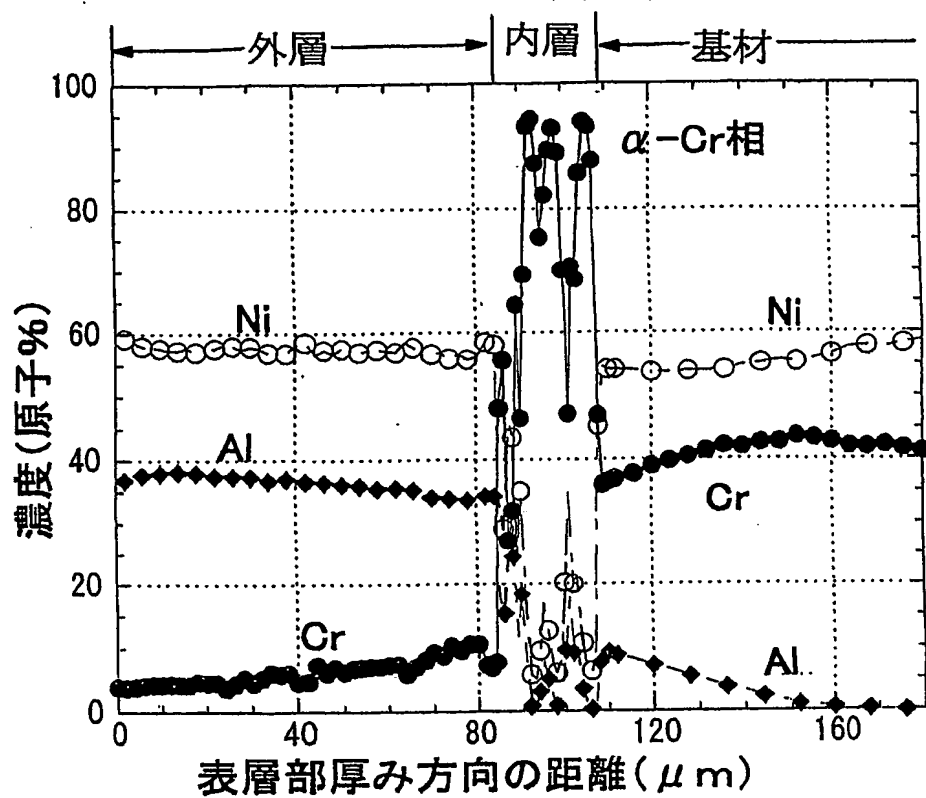


第2図

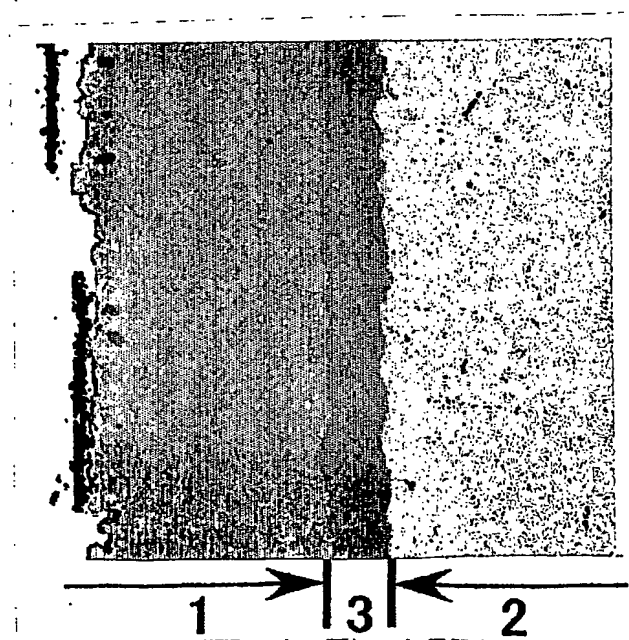


2/3

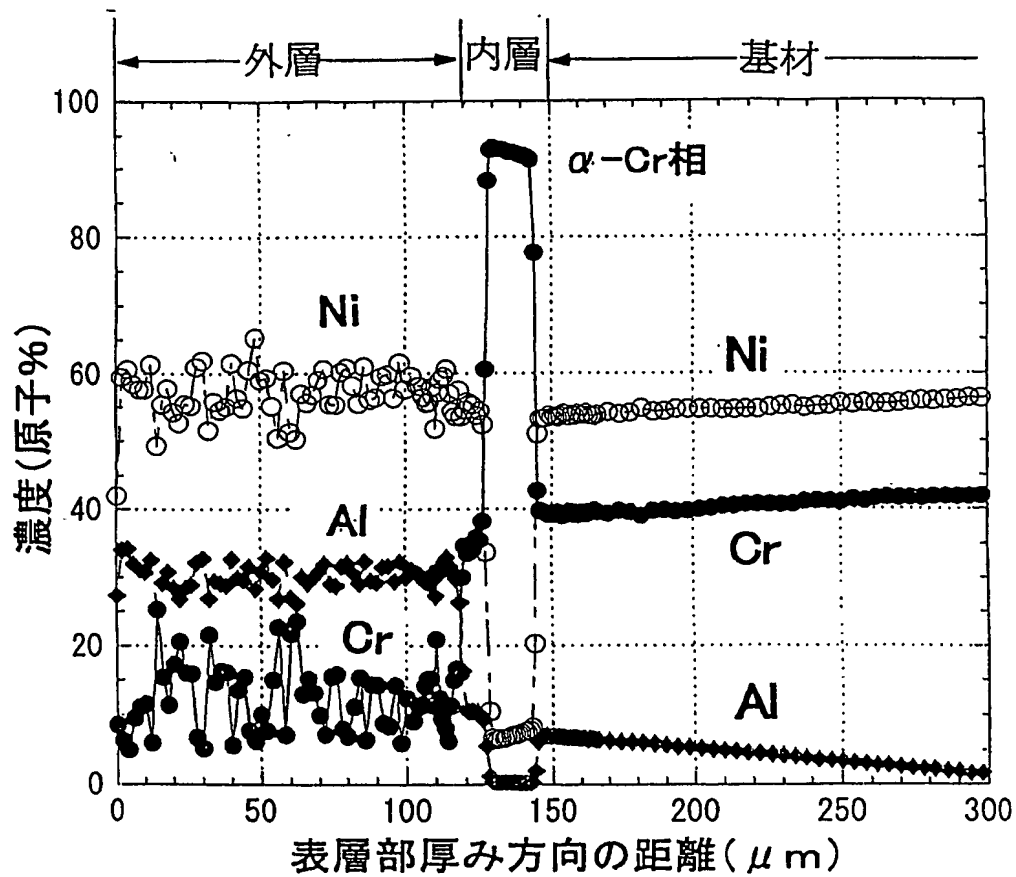
第3図



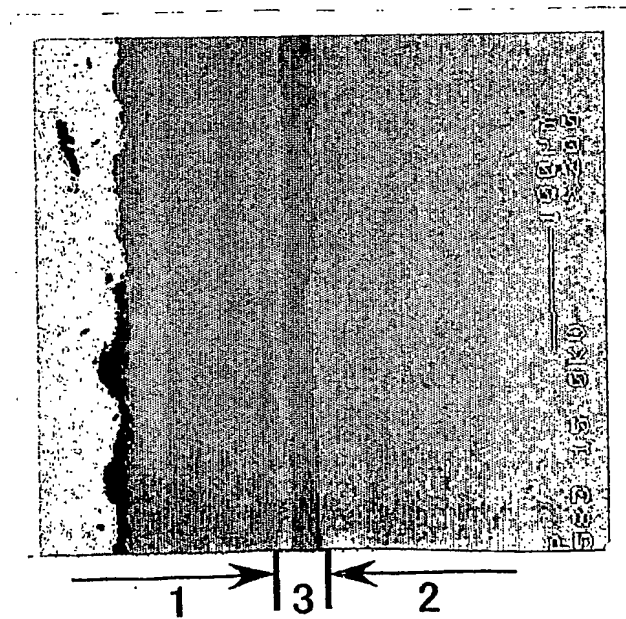
第4図



第5図



第6図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/02604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C28/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C28/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-159163 A (United Technologies Corp.), 20 August, 1985 (20.08.85), (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June, 2003 (05.06.03)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 28/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 28/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—2003年

日本国登録実用新案公報 1994—2003年

日本国実用新案登録公報 1996—2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 60—159163 A (ユニテッド・テクノロジー・コーポレーション) 1985. 08. 20 (ファミリーなし)	1—6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 06. 03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.